

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03045709 A**

(43) Date of publication of application: **27 . 02 . 91**

(51) Int. Cl.

D01F 6/50

(21) Application number: **01175504**

(22) Date of filing: **10 . 07 . 89**

(71) Applicant: **NICHIBI:KK**

(72) Inventor: **MIYAMATSU NORIHISA
FUJII NOBUO
YAMADA SETSUO**

(54) **ANTIMICROBIAL FIBER AND PRODUCTION
THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title fiber exhibiting no lowering of physical performance of a fiber itself, having resistance to abrasion and stable antimicrobial physical performance free from falling off, by adding a reducing agent to a mixed aqueous solution of PVA and specific water soluble salt of a metal of tin, etc., to

form a metal colloid and then spinning the mixed solution.

CONSTITUTION: A reducing agent (e.g. formaldehyde or hydrazine) is added to a mixed aqueous solution of PVA and at least one or more water soluble salts of metal selected from Sn, Pb, Cu and Ag to form a metal colloid. Then the mixed solution is spun to provide the aimed fiber. Furthermore, the content of metal colloid particles is preferably 0.0001-5.0wt.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-45709

⑬ Int.Cl.⁵

D 01 F 6/50

識別記号

Z

庁内整理番号

7199-4L

⑭ 公開 平成3年(1991)2月27日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全3頁)

⑮ 発明の名称 抗微生物性繊維およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-175504

⑰ 出 願 平1(1989)7月10日

⑱ 発 明 者 宮 松 徳 久 静岡県藤枝市善左衛門2丁目19-18

⑲ 発 明 者 藤 井 信 夫 静岡県藤枝市善左衛門2丁目19-18

⑳ 発 明 者 山 田 節 夫 神奈川県相模原市東大沼4-19-8

㉑ 出 願 人 株式会社ニチビ 東京都中央区京橋3丁目1番2号

1. 発明の名称

抗微生物性繊維およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1) 銅、鉛、銀、鋅 から選ばれた一種以上の金属コロイドを含有してなる抗微生物性繊維。
- 2) 繊維がポリビニルアルコール繊維である特許請求の範囲第一項記載の繊維。
- 3) 金属コロイド粒子の含有量が0.0001~5.0wt %である特許請求の範囲第一項記載の繊維。
- 4) ポリビニルアルコールと銅、鉛、銀、鋅 から選ばれた少なくとも一種以上の水溶性金属塩の混合水溶液に、還元剤を加えて金属コロイドを形成した後、紡糸することを特徴とする特許請求の範囲第二項記載の繊維の製造方法

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は抗微生物性繊維およびその製造方法に

関する。

〔従来の技術〕

従来、抗微生物性繊維としては抗微生物性を有する抗微生物剤、例えば芳香族ハロゲン系抗微生物剤、あるいはシリコン系第四級アンモニウム系抗微生物剤を後加工的に繊維上に固着せしめる方法がとられていた。

しかしながら、このような抗微生物剤はそのものの自体の安全性に問題があるばかりか後加工的方法では抗微生物剤の脱離が生じ易く、抗微生物性繊維の耐久性に問題があった。

また、繊維内部に本発明に提示した如くの金属粒子を含有する試みもなされたが、これらはほとんど熱可塑性高分子中に金属粒子を練り込み、これを口金より押し出し繊維化する方法がとられており、この方法から得られた抗微生物性繊維は金属粒子径が大きいこと、およびマトリックス高分子が疎水性であることから十分な抗微生物性を示すにいたらなかった。さらにまた、これら抗微生物性を有する金属を直接繊維状に形成したり、あ

るいは有機繊維表面上に直接メッキする方法も採用されたが、これらの方法から得られる抗微生物性繊維は高価なこと、加工性が悪いこと、直接肌に触れるとチクチクした不快感を与えること、などの問題点があり本格的な使用に至っていないのが現状である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は前記するとき従来の方法と異なり、ポリビニルアルコール（以下PVAと略記する）水溶液に抗微生物性を有する水溶性金属塩を添加混合し、ついで還元剤を加えて金属コロイドを形成した後紡糸する方法であるので、微小な金属コロイド繊維内に均一に分散することが可能であり、繊維の持つ物理的性質を全く損なうことなく、有効な抗微生物性を発揮する新規な繊維である。

〔問題を解決するための手段〕

即ち、本発明は

- 1) 銅、鉛、銀、鋅、から選ばれた一種以上の金属コロイドを含有してなる抗微生物性繊維である、
- 2) 繊維がPVA繊維である、

化物、シアン化物などがあるが、これらの例に限らず単独の化合物、または錯形成剤との共存下で水溶性となるものであれば使用することが出来る。

こうした水溶性化合物とPVAが存在する系で還元剤を作用させることは、PVAが存在しない系と比べてはるかに微細な金属コロイドが生成し、これらは超微粒子であるが故に抗微生物性の発現性が高く、PVAに保護され分散安定性も問題がないことが知られている。（例えば、戸島直樹；高分子、670、(1987)など）

この際、還元剤としてはホルムアルデヒド、ヒドラジン、次亜リン酸塩、水素化ホウ素ナトリウム、ホラザン類などの還元剤が使用出来る。銀塩や銅塩の中には還元剤を使用しなくとも光照射や加温によりコロイドに成ることもある。従って、コロイド形成にこれらの方法が適用できる化合物の場合、紡糸原液に単に溶解せしめるだけで、引き続く還元処理を省略して紡糸するという極めて簡単な工程で本発明を実施することが出来る。

逆に、銅塩や鉛塩を用いた場合には、やや還元

3) 金属コロイド粒子の含有量が0.0001~5.0wt%である。

4) PVAと銅、鉛、銀、鋅から選ばれた少なくとも一種以上の水溶性金属塩との混合水溶液に、還元剤を加えて金属コロイドを形成した後、紡糸することを特徴とするものである。

〔本発明実施の態様〕

以下、本発明の実施の態様の説明を通じて本発明の説明を行うが、本発明は本発明の主旨に反しない限り、以下の説明にのみ限定されるものではない。

本発明繊維を形成する繊維原料としてのPVAは重合度が500~5000のPVAが紡糸する上で必要である。この範囲の重合度であればPVAの酸化度については85~100mol%の範囲から選択できる。これらの条件を満足する限り、PVAとしては、カルボキシル基、アミノ基などの官能基を5mol%以下の範囲で有するものであってもよい。

本発明法で使用できる鉛、銅、銀、鋅の水溶性化合物としては、各金属の硝酸塩、塩化物、硫酸

反応が起き難く、起きてても大きな粒子として還元される傾向がみられる。かかる場合、アンモニアあるいは水酸化アルカリなどの添加により、金属水酸化物のコロイドを形成した後、あるいはパラジウム、白金、金、ロジウム、銀などのイオン、またはコロイドの共存下に、還元反応を行うことにより、繊維形成上問題の無い超微粒子（=コロイド）が形成できる。

この様な金属コロイドの形成は、直接紡糸原液中で行うこともできるが、別浴で比較的濃厚な金属コロイド液を調製し、これを紡糸原液に混合する方法も可能である。後者の場合、二種以上の金属コロイドを併用することにより抗微生物性の対象を広げることが出来る。

これら抗微生物性金属コロイド溶液は、PVAが保護材となるためか分散安定性は良好であるがさらに界面活性剤などの添加が有効な場合がある。

これらの抗微生物性金属コロイドの含有量は、0.0001~5.0wt%が好ましい。金属コロイドの含有量が5.0wt%を超えて多くなると紡糸原液の曳糸性、

得られた繊維の延伸性の低下が観察されて好ましくない。一方、含有量が少なくなると目的とする抗微生物性機能の発現が不十分となるため、少なくとも0.0001wt%以上が必要であり、この範囲から目的とする機能発現に適した添加量を選択することが出来る。

紡糸はPVAに対し行われている公知の湿式法あるいは乾式法等の方法が適用でき、繊維の太さ(繊度)、断面形状などの選択にも制限はない。また、公知の混合紡糸技術を用い、繊維表面の特定部分のみに抗微生物性金属コロイド含有PVA成分を配し、抗微生物性機能をより効果的に引き出すことも可能である。

得られた繊維は最終用途での耐水性を高めるために200℃以上の熱処理を施すことが好ましい。また、必要に応じては通常のホルマール化等のアセタール化反応を施しても良い。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明の説明を続けるが、例中の部は重量部の意味である。

また、この繊維10gを10lの水槽にいれ、内部水温を25℃に保ち水の循環を行ったが2週間後においても水槽内に菌類の発生はみられなかった。

実施例2

実施例1において、硝酸銀の代わりに硫酸銅を用いて、あとは全く同様にして銅コロイドを含有する80デニール/20フィラメントのPVA繊維を得た。

この繊維は赤色の光沢ある外観を呈していた。この繊維と20デニールのウーリーナイロン糸とを交差し、紳士用靴下の爪先、かかと、足底の3部分に編み込んだところ(編み込み量5g/足)12時間の着用後も時々見られる雑菌の繁殖による不快なムレ感、及び不快臭の発生が観察されなかった。

〔発明の効果〕

本発明は抗微生物性金属コロイドの作用を繊維に付与するものであり、従って本発明により得られる繊維は

1. 極めて微粒子化した抗微生物性金属コロイド

実施例1

平均重合度1800、酸化度99.96mol%のPVA 1.6部を3.2部の水と共にニーダー(溶解機)に投入し、密閉状態のまま120℃迄昇温して完全に溶解後、この溶液を75℃迄冷却したところで、予め0.1部の水に溶解した0.008部の硝酸銀を添加し均一に溶解せしめ、さら3wt%のヒドラジンヒドレート水溶液0.1部を添加混合すると、透明な溶液は銀コロイドの生成により赤みがかった緑色に変化した。

これをさらに攪拌して均一化したものを紡糸原液として、孔径70μ、20ホールのノズルを用いて180℃の熱風中に吐出し、乾式紡糸法により糸束を形成した。得られた繊維は4.5倍に延伸し230℃の熱処理を行って銀コロイドを含有し黄金色をした80デニール/20フィラメントのPVA繊維を得た。

この繊維1gを大腸菌濃度が 10^5 個/mlの培養液50ml中に投入し37℃で振とうしたところ30分で含まれていた大腸菌がすべて死滅していた。

が均一に繊維内に分散しているため、繊維自体の物理的性の低下が無い。

2. これまでの抗微生物性繊維に比べ、摩擦に耐え脱着の無い安定した抗微生物性能が得られる。

3. マトリックスとなる繊維が、親水性の高いPVA繊維であるので、人体近傍での抗微生物性(肌着など)、及び水中での抗微生物性(菌の付着しない漁網など)繊維として特に利用が可能である。

出願人 株式会社 ニチビ